

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-26400

(P2002-26400A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 L 35/16		H 0 1 L 35/16	
35/14		35/14	
35/18		35/18	
35/34		35/34	
// C 2 2 C 12/00		C 2 2 C 12/00	
審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号	特願2000-19936 (P2000-19936)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年6月30日 (2000.6.30)	(72) 発明者	立石 浩史 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株 式会社東芝横浜事業所内
		(72) 発明者	首藤 直樹 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
		(72) 発明者	近藤 成仁 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株 式会社東芝横浜事業所内
		(74) 代理人	100081732 弁理士 大胡 典夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料および熱電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 鉛を含まないフィルドスクッテルダイト系の熱電変換材料であって、粉碎・ホットプレス省略した簡単な製造工程で、700K以下の中温度域で高い熱電特性を示す、高熱電変換効率の熱電変換材料の提供。

【解決手段】 材料の主たる部分が、組成式  $Ln_x T_4 Pn_{12}$  ( $Ln$ はLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの群から選ばれる少なくとも一種、 $T$ はFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptの群から選ばれる少なくとも一種、 $Pn$ はP, As, Sb, S, Se, Teの群から選ばれる少なくとも一種、 $x$ は0.2以上1以下)で示されるフィルドスクッテルダイト化合物を主とする熱電変換材料を溶融後急冷して得た金属塊を熱処理した材料を、急冷方向に垂直な面内方向に電流を流す事により得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 材料の主たる部分が、組成式 $L_n X T_4 P n_{1/2}$  ( $L_n$ はLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの群から選ばれる少なくとも一種、TはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptの群から選ばれる少なくとも一種、PnはP, As, Sb, S, Se, Teの群から選ばれる少なくとも一種、Xは0.2以上1以下)で示されるフィロドスクッテルダイト化合物からなり、材料の残部が、組成式 $T P n_2$  (TはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptの群から選ばれる少なくとも一種、PnはP, As, Sb, S, Se, Teの群から選ばれる少なくとも一種)で示される金属間化合物の結晶粒が連鎖状に配列してなる熱電変換材料に於いて、前記配列方向に垂直な面内方向に電流を流すことを特徴とする熱電変換材料。

【請求項2】 電氣的に接続されたp型熱電変換材料およびn型熱電変換材料からなる熱電変換素子において、前記p型熱電変換材料は、請求項1記載の熱電変換材料であることを特徴とする熱電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電変換材料および熱電変換素子に係わり、特にフィロドスクッテルダイト系の熱電変換材料およびそれを用いた熱電変換素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、地球環境問題に対する意識の高揚から、フロンレス冷却機器であるベルチェ効果を利用した熱電冷却素子に関する関心が高まっている。また、同じく、二酸化炭素排出量を削減するために、未利用廃熱エネルギーを使った発電システムを提供する、ゼーベック効果を利用した熱電発電素子に対する関心が高まっている。

【0003】このような素子に用いるp型、n型の熱電冷却材料、熱電発電材料は、効率の高さから、Bi-Te系の単結晶または多結晶を使用したものが多い。また、室温より高温で使用される熱電材料には、やはり効率の高さから、p型、n型共にPb-Te系が用いられている。

【0004】室温より高温で使用される熱電変換素子に用いられているPb(鉛)は人体にとって有毒有害であり、また地球環境問題の観点からも好ましくない。このため、室温より高温側では、これまでPb-Te系より高効率で、かつ材料として無害な各種材料の検討がなされている組成式 $L_n X T_4 P n_{1/2}$  ( $L_n$ はLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Th, Uの群から選ばれる少なくとも一種、TはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptの群から選ばれる少

なくとも一種、PnはP, As, Sb, S, Se, Teの群から選ばれる少なくとも一種、Xは0.2以上1以下)で示されるフィロドスクッテルダイト化合物は、 $CoSb_3$ で代表される立方晶構造を示し、毒性もない(例えば、J.-P. Fleurial, et al., Proc. 15<sup>th</sup> Intl. Conf. Thermoelectrics, 91-95 (1996).)。

【0005】ところで、熱電変換材料の無次元性能指数Zは、絶対温度Tにおける熱電変換材料の起電力を示すゼーベック係数を $\alpha$ 、抵抗率を $\rho$ 、熱伝導率を $\kappa$ とした時、 $ZT = \alpha^2 / \rho \kappa$ で示される。ZTの値が高いほど熱電変換材料としての特性が優れる。

【0006】前記フィロドスクッテルダイト化合物には、 $ZT > 1$ という高い熱電変換特性を示す物がある。例えば、 $CeFe_3CoSb_{1/2}$ なる組成の化合物は、900Kで無次元性能指数 $ZT = 1.4$ という高い熱電性能を示した(J.-P. Fleurial, et al., Proc. 15<sup>th</sup> Intl. Conf. Thermoelectrics, 91-95 (1996).)。

【0007】しかしながら、特性を出すためには、調合粉末を石英管に真空封入し、熔融後急冷して得た金属塊(インゴット)を熱処理し、冷却後粉碎した粉末をホットプレスして成型品を得るという煩雑な製造工程を必要としていた。ホットプレスという煩雑な製造工程を必要としない、簡単な製法による高い熱電性能を示す材料の報告は、従来にはなかった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来知られるフィロドスクッテルダイトは、ゼーベック係数が大きく無次元性能指数ZTの大きい熱電変換材料が得られるものの、900K以上の高温領域に限られ、また、その製造工程にホットプレスを必要とし煩雑であった。

【0009】本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、環境性に優れた希土類元素と遷移金属材料を用い、700K以下の中温度域で無次元性能指数ZTの大きな熱電変換材料を、熔融後急冷して得た金属塊を熱処理した状態で提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の熱電変換材料は、材料の主たる部分が、組成式 $L_n X T_4 P n_{1/2}$  ( $L_n$ はLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの群から選ばれる少なくとも一種、TはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptの群から選ばれる少なくとも一種、PnはP, As, Sb, S, Se, Teの群から選ばれる少なくとも一種、Xは0.2以上1以下)で示されるフィロドスクッテルダイ

ト化合物からなり、材料の残部が、組成式 $TPn_2$  (TはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptの群から選ばれる少なくとも一種、PnはP, As, Sb, S, Se, Teの群から選ばれる少なくとも一種)で示される金属間化合物の結晶粒が連鎖状に配列してなる熱電変換材料に於いて、前記配列方向に垂直な面内方向に電流を流すことを特徴とする。

【0011】前記熱電変換材料の組織は、組成式 $L_nX T_4 Pn_1_2$  (LnはLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの群から選ばれる少なくとも一種、TはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptの群から選ばれる少なくとも一種、PnはP, As, Sb, S, Se, Teの群から選ばれる少なくとも一種、Xは0.2以上1以下)なる組成で示されるフィルドスクッテルダイト化合物の各構成元素を所定の割合で調合し、真空容器内に装填して真空引きした後、非酸化性雰囲気下、溶解後急冷して得られた金属塊を石英管等に真空封入し、真空中で熱処理して得られる。

【0012】前記調合の際、蒸気圧の高いPnで示される元素群から選ばれる少なくとも一種の元素は、前記組成式の化学量論組成より重量で約1~10%多く調合すると良い。また、前記調合の際、Lnで示される元素群の内、融点が高いGd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Thから少なくとも一種の元素が選ばれる場合は、予めTで示される元素群の元素と合金化しておく、目標とする前記組成式の化学量論組成を達成しやすくなる。

【0013】溶解時に先立つ真空引きは、 $5 \times 10^{-3}$  Pa以下の高真空が望ましいが、 $10^{-5}$  Pa以上の真空度であれば充分である。また、溶解時の非酸化性雰囲気は、純度が99.99%以上の高純度のAr, He等のガスが望ましいが、99.9999%以下の純度であれば充分である。溶解して得られた金属塊を石英管等に真空封入する際は、 $5 \times 10^{-3}$  Pa以下の高真空が望ましい。でき得れば $5 \times 10^{-4}$  Pa以下の高真空が望ましいが、 $10^{-5}$  Pa以上の真空度であれば充分である。上述した真空雰囲気は、いずれも前記熱電変換材料の酸化を防ぐ目的で実施される。

【0014】尚、急冷を伴う溶解法としては、アーク溶解法が挙げられるが、アーク溶解以外にも、高周波溶解後に溶湯を回転している熱容量の大きい金属ドラム表面に射出して急冷する、所謂、単ロール法、または、双ロール法でも良い。

【0015】真空中熱処理の温度範囲は、組成にも拠るが、873K~1023Kが望ましい。873Kより低いと反応が進まず、1023Kより高いと特性上望ましくない相が出現する。熱処理時間は5時間以上が望ましい。温度にも拠るが、5時間より短い時間だと反応が進まない。また、100時間より長い処理時間は実用的で

はない。

【0016】前記組成式 $TPn_2$ で示される残部の比率は、前記組成式 $L_nX T_4 Pn_1_2$ で示される材料の主たる部分を含めた材料全体に対して、前記金属塊の急冷方向の断面組織に於いて10%以下の面積比率であることが望ましい。10%を越えると、材料全体としての熱電特性が低下する。でき得れば5%以下の比率が望ましいが、1%以上の比率であれば良い。材料全体として充分な熱電特性が望める。

【0017】前記組成式 $TPn_2$ で示される金属間化合物結晶粒の連鎖状配列は、連続している必要性はなく、島状に不連続であってよい。結晶粒の間隔は、一定でなくてよい。前記金属塊の急冷方向の断面組織に於いて、パターン認識上、急冷方向に配列が特定できれば良い。

【0018】電流を流す方向は、前記配列方向に垂直な面内であればよい。また、別な表現をすれば、前記金属塊の急冷方向に垂直な面内であればよい。なお、正確に垂直である必要はなく、プラス、または、マイナス15度の範囲で傾いていても、充分な熱電特性が望める。

【0019】次に、本発明の熱電変換素子は、電気的に接続されたp型熱電変換材料およびn型熱電変換材料からなる熱電変換素子において、前記p型熱電変換材料は、本発明の熱電変換材料であるp型の熱電変換材料であることを特徴とする。

【0020】尚、n型熱電変換材料としては、 $Bi_2(Te, Se)_3$ 、 $Co_{0.97}Ir_{0.03}Sb_{2.81}Te_{0.04}As_{0.15}$ 、及び $(Pd_{0.03}Co_{0.97})Sb_3$ などの既知の材料を使用すればよい。

【0021】p型熱電変換材料の一端はn型熱電変換材料の一端と共通の電極を介して接続されており、それぞれの熱電変換材料の他端は個別の電極が形成されている。共通の電極を高温に加熱し、個別の電極を冷却して、それぞれの熱電変換材料端部に温度差をつけることで、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料との間に電圧が発生する。その結果、個別の電極の間に抵抗を接続すると電流が流れ、電力を取り出すことができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の熱電変換材料について、実施例を用いて以下に詳細に説明する。

(実施例1) 組成式 $Ce_{0.9}Fe_3CoSb_{1.2}$ で示される各構成元素を、Sbが所定の割合より重量で3%多くなるように調合し、アーク炉内の水冷されているCu製のハースに装填して、 $2 \times 10^{-3}$  Paの真空度まで真空引きした後、純度99.999%の高純度Arを-0.04 MPaまで導入して減圧Ar雰囲気にして、アーク溶解した。溶解後、水冷されているCu製のハースで急冷して得られた金属塊を、石英管に $10^{-4}$  Paの高真空で真空封入し、973Kで30時間熱処理した。

【0023】得られた金属塊の一部を粉砕しX線回折法にて調べたところ、 $\text{CoSb}_3$ で代表されるフィルドスクッテルダイト化合物と同じ立方晶構造の相を主とし、少量の $\text{Sb}_2\text{Fe}$ と同じ構造の相を含むことが分かった。

【0024】次に、金属塊の急冷方向の断面組織をSEMにて観察した所、Feの多い異種相が急冷方向に島状に析出しているのが確認された。Feの多い異種相の面積比率は、断面全体に対して3%であった。

【0025】また、得られた金属塊の組成をICP発光分光法で分析した所、ほぼ所定の組成になっているのを確認した。

【0026】金属塊の急冷方向に垂直な面内に測定方向を有する各種測定用試料を採取した。4端子法にて抵抗率 $\rho$ 、両端に温度差を設け起電力を測定して得られるゼーベック係数 $\alpha$ 、さらに、熱伝導率 $\kappa$ を求めるため、光交流法による熱拡散率、示差走査熱量計測定による比熱、アルキメデス法による密度の各測定を、300Kから700Kの範囲で行い、これらの結果から無次元性能指数 $ZT$  ( $Z = \alpha^2 \rho / \kappa$ ) を求めた。結果を表1に示す。

	試料組成	無次元性能指数 $ZT$	温度 $T / K$
実施例1	$\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$	1.0	600
実施例2	$\text{La}_{0.5}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$	0.9	600
実施例3	$\text{YbFe}_3\text{CoSb}_{12}$	1.0	650
実施例4	$\text{PrOs}_2\text{Rh}_2\text{Sb}_{12}$	0.9	680
実施例5	$\text{NdFe}_2\text{Ni}_2\text{As}_{12}$	0.8	700
実施例6	$\text{La}_{0.5}\text{Ru}_4\text{P}_{12}$	0.8	700
実施例7	$\text{ErFe}_4\text{Sb}_{12}$	0.9	690
比較例1	$\text{YbFe}_3\text{CoSb}_{12}$	0.4	700

(比較例1) 実施例3で得られた金属塊の、急冷方向の面内に測定方向を有する各種測定用試料を採取した。4端子法にて抵抗率 $\rho$ 、両端に温度差を設け起電力を測定して得られるゼーベック係数 $\alpha$ 、さらに、熱伝導率 $\kappa$ を求めるため、光交流法による熱拡散率、示差走査熱量計測定による比熱、アルキメデス法による密度の各測定を、300Kから700Kの範囲で行い、これらの結果から無次元性能指数 $ZT$ を求めた。その結果を表1に併記する。

す。

(実施例2乃至実施例7)  $\text{La}_{0.5}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 、 $\text{YbFe}_3\text{CoSb}_{12}$ 、 $\text{PrOs}_2\text{Rh}_2\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{NdFe}_2\text{Ni}_2\text{As}_{12}$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ の各組成式で示される各構成元素を、Sb、As、Pが所定の割合より重量で3%多くなるように調合し、実施例1と同様にアーク溶解した。真空熱処理は、それぞれ、973Kで30時間、973Kで50時間、923Kで70時間、900Kで30時間、873Kで30時間実施した。

【0027】また、 $\text{ErFe}_4\text{Sb}_{12}$ の組成式で示される各構成元素の内、予めErとFeを実施例1と同様にアーク溶解して得られる所定比の合金を、Sbが所定の割合より重量で3%多くなるように調合し、実施例1と同様にアーク溶解した。真空熱処理は、873Kで80時間実施した。

【0028】得られた金属塊の無次元性能指数 $ZT$ を、実施例1と同様にして求めた結果を表1に併記する。

【表1】

【0029】実施例および比較例1から、金属塊の急冷方向に垂直な面内に測定方向を有する試料の熱電特性が高いことが分かる。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、溶融後急冷して得た金属塊を熱処理した状態のフィルドスクッテルダイト系の試料において、急冷方向に垂直な面内方向に電流を流す事により、700K以下の中温度域で高い熱電特性を示す熱電変換材料が得られる。